

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

2/5/1

DIALOG(R)File 351:DERWENT WPI

(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

003655152

WPI Acc No: 83-15132K/\*198307\*

XRAM Acc No: C83-014709

XRPX Acc No: N83-028238

**Storage-stable microcapsule powder compsn. - contg. dried microcapsules,  
powdered esp. cold water-soluble binder and buffer powder**

Patent Assignee: MITSUBISHI PAPER MILLS LTD (MITY )

Inventor: FUCHIGAMI M

Number of Countries: 003 Number of Patents: 005

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
DE 3228237	A	19830210	DE 3228237	A	19820728		198307 B
FR 2510480	A	19830204					198311
JP 58022196	A	19830209					198312
DE 3228237	C	19861204					198649
JP 90029516	B	19900629	JP 81121085	A	19810801		199030

Priority Applications (No Type Date): JP 81121085 A 19810801

Patent Details:

Patent	Kind	Lan	Pg	Filing Notes	Application	Patent
DE 3228237	A		12			

Abstract (Basic): DE 3228237 A

Microcapsule powder compsns. consist of dried microcapsules, powdered binder and a buffer powder. The microcapsules can contain a dye, for use in colourless copying papers, or an adhesive or opt. pharmaceuticals, solvents, perfume, etc.

The compsns. resist rotting or degradation, and are stored or transported easily.

The binders include water-, esp. cold water-soluble binders, e.g. modified PVA, polycarboxylates, dextrin, gum arabic and CMC, oil-soluble and heat-sensitive binders. The buffer powders are esp. pulverised cellulose, starch grains, clay, urea-HCHO resin, polystyrene or wax. Wt. ratio binder and buffer to 100 pts. microcapsules is 1:100 and 5:100 respectively.

Title Terms: STORAGE; STABILISED; MICROCAPSULE; POWDER; COMPOSITION;  
CONTAIN; DRY; MICROCAPSULE; POWDER; COLD; WATER; SOLUBLE; BIND; BUFFER;  
POWDER

Derwent Class: A97; G03; G05; J04; P75

International Patent Class (Additional): B01D-013/02; B01J-013/02;

B41M-005/12; C09J-003/00; C09J-007/04

File Segment: CPI; EngPI

?

⑬ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 3228237 A1**

⑤ Int. Cl. 3:  
**B01D 13/02**  
B 41 M 5/12

⑳ Aktenzeichen:  
㉔ Anmeldetag:  
㉕ Offenlegungstag:

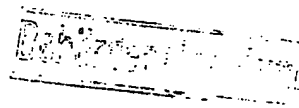
P 32 28 237.0-41  
28. 7. 82  
10. 2. 83

③ Unionspriorität: ㉔ ㉕ ㉖  
01.08.81 JP P121085-81

㉗ Erfinder:  
Fuchigami, Mitsuru, Tokyo, JP

㉙ Anmelder:  
Mitsubishi Paper Mills, Ltd., Tokyo, JP

㉚ Vertreter:  
Eitle, W., Dipl.-Ing.; Hoffmann, K., Dipl.-Ing. Dr.rer.nat.;  
Lehn, W., Dipl.-Ing.; Fücksle, K., Dipl.-Ing.; Hansen, B.,  
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 8000 München



Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤ **Mikrokapsel-Zusammensetzung**

Mikrokapselpulver-Zusammensetzung aus trockenen Kap-  
seln, einem pulverförmigen Binder und einem Pufferpulver.  
(32 28 237)

DE 3228237 A1

DE 3228237 A1

3228237

**HOFFMANN · EITLE & PARTNER**  
**PATENTANWÄLTE**

DR. ING. E. HOFFMANN (1930-1976) · DIPL.-ING. W. EITLE · DR. RER. NAT. K. HOFFMANN · DIPL.-ING. W. LEHN  
DIPL.-ING. K. FOCHSLE · DR. RER. NAT. B. HANSEN  
ARABELLASTRASSE 4 · D-8000 MÜNCHEN 81 · TELEFON (089) 911087 · TELEX 05-29619 (PATHE)

37 265 o/wa

- 1 -

MITSUBISHI PAPER MILLS, LTD., TOKYO / JAPAN

Mikrokapsel-Zusammensetzung

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Mikrokapselpulver-Zusammensetzung aus getrockne-  
ten Mikrokapseln, einem pulverförmigen Binder und  
einem Pufferpulver.
- 5 2. Mikrokapsel-Zusammensetzung gemäss Anspruch 1,  
dadurch g e k e n n z e i c h n e t , dass die  
Mikrokapseln einen Farbstoff für die Verwendung  
in kohlenstofffreiem Kopierpapier enthalten.
- 10 3. Mikrokapsel-Zusammensetzung gemäss Anspruch 1,  
dadurch g e k e n n z e i c h n e t , dass die  
Mikrokapseln einen Kleber enthalten.

- 2 -

28.07.82

- 2 -

4. Mikrokapsel-Zusammensetzung gemäss Anspruch 1,  
dadurch g e k e n n z e i c h n e t , dass der  
pulverförmiger Binder kaltwasserlöslich ist.
- 5 5. Mikrokapsel-Zusammensetzung gemäss Anspruch 1,  
dadurch g e k e n n z e i c h n e t , dass das  
Pufferpulver pulverisierte Zellulose, Stärkekörner,  
Ton, Harnstoff-Formaldehyd-Harz, Polystyrolharz  
oder ein Wachs ist.
- 10 6. Mikrokapsel-Zusammensetzung gemäss Anspruch 1,  
dadurch g e k e n n z e i c h n e t , dass das  
Verhältnis von Binder und Puffer zu 100 Teilen  
Mikrokapseln 1 : 100 bzw. 5 : 100 Teilen beträgt.
- 15
- 20
- 25
- 30

**HOFFMANN · EITLE & PARTNER**  
**PATENTANWÄLTE**

DR. ING. E. HOFFMANN (1930-1976) · DIPL.-ING. W. EITLE · DR. RER. NAT. K. HOFFMANN · DIPL.-ING. W. LEHN  
DIPL.-ING. K. FUCHSLE · DR. RER. NAT. B. HANSEN  
ARABELLASTRASSE 4 · D-8000 MÜNCHEN 81 · TELEFON (089) 911087 · TELEX 05-29619 (PATHE)

37 265 o/wa

- 3 -

mitsubishi paper mills, ltd., tokyo / japan

Mikrokapsel-Zusammensetzung

Die Erfindung betrifft eine Mikrokapsel-Zusammensetzung und insbesondere eine Mikrokapselpulver-Zusammensetzung, die stabil, gut lagerfähig und transportfähig sowie leicht anzuwenden ist.

5

Mikrokapseln sind Kapseln mit einem Durchschnittsdurchmesser von im allgemeinen einigen Hundert  $\mu\text{m}$  oder weniger, die eingeschlossen farblose Farbstoffe, Parfüms, Flüssigkristalle, Kleber, verschiedene Arzneimittel, Lösungsmittel und dergleichen enthalten.  
10 Vor ihrer Anwendung werden sie durch einen aufgebracht

- 4 -

25.07.82

- 4 -

Druck oder auf andere Weise, je nach ihrer Verwendung, aufgebrochen und geben den zu verwendenden Inhalt frei. Es sind eine Reihe von Herstellungsverfahren für Mikrokapseln bekannt und in Gebrauch. Besonders wichtig  
5 sind die Komplex-Koazervierungsmethode, die Grenzflächenpolymerisationsmethode zur Herstellung von Polyurethan oder Polyharnstoff und die in situ-Methode zur Herstellung von Harnstoffharz oder einem Melaminharz. Diese Verfahren sind auch auf die Herstellung von  
10 Mikrokapseln, wie sie in der vorliegenden Erfindung verwendet werden, anwendbar.

Die nach den vorhergehenden Methoden hergestellten Mikrokapseln werden im allgemeinen in Form einer wässrigen Suspension erhalten, die meistens, nach Zugabe  
15 eines Bindemittels und einer Puffersubstanz, zum Beschichten von Papiermaterialien, synthetischen Harzen oder Metallen verwendet werden. Wässrige Suspensionen von Mikrokapseln mit zugefügten Bindern oder Puffern  
20 sind jedoch nicht nur schlecht zu lagern und zu transportieren, sondern neigen auch zum Faulen, Abbau, Ausfällen oder Abtrennen während der Lagerung.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die vorerwähnten Nachteile zu vermeiden. Das heisst, dass aufgabengemäss eine Mikrokapselzusammensetzung gezeigt  
25 werden soll, die nicht zum Faulen oder zum Abbau neigt und die leicht gelagert oder transportiert werden kann.

30 Die erfindungsgemässe Mikrokapsel-Zusammensetzung ist ein pulverförmiges Material, das im wesentlichen aus

- 5 -

trockenen Mikrokapseln, einem pulverförmigen Binder und einem Pufferpulver besteht.

5 Die trockenen Mikrokapseln kann man erhalten, indem man in üblicher Weise (durch Trocknen in einem warmen oder heissen Luftstrom, Sprühtrocknung oder Gefrier-  
trocknung) die nach der vorerwähnten Koazervierungs-, Grenzflächenpolymerisations- oder in situ-Methoden  
10 hergestellten Mikrokapseln trocknet. Obwohl es möglich ist, weitgehend nicht-klebrige Pulvermaterialien durch einfaches Wärmetrocknen zu erzielen, ist die Sprüh-  
trocknung jedoch am geeignetsten für nach irgend-  
einer Einkapselungsmethode hergestellte Mikrokapseln.  
15 Es ist auch bekannt, dass man Mikrokapselpulver mittels eines Trockenmittels (z.B. Siliziumoxid) erhalten kann.

20 Die pulverförmigen Binder sind Binder in Pulverform und schliessen wasserlösliche Binder, Öl (organische Lösungsmittel)-lösliche Binder und wärmeempfindliche Binder ein, die in Pulverform vorliegen und handels-  
üblich sein können.

25 Das hier als Pulver bezeichnete Material ist ein feinteiliges Material mit einem maximalen Durchmesser von einigen Hundert  $\mu\text{m}$ , das sich nach dem Abmischen nicht unter Ausbildung einer heterogenen Mischung abtrennt.

30 Beispiele für wasserlösliche Binder sind (gegebenenfalls modifizierte) Stärke, Gelatine, Kasein, Zellulosederivate (Carboxymethylzellulose und dergleichen),



35.07.83

- 6 -

Polyvinylalkohol (PVA), Dextrin, Polycarboxylate und Maleinsäureanhydrid-Copolymere. Beispiele für öllösliche Binder und wärmeempfindliche Binder sind Polystyrol, Polyvinylacetat, Phenolharze, Acrylharze, modifizierte Produkte davon und Copolymere. Von den vorerwähnten Bindern sind als kaltwasserlösliche Binder beispielsweise modifizierte PVA's, Polycarboxylate, Dextrin, Gummiarabikum und Carboxymethylzellulose geeignet.

10

Geeignete Puffer sind pulverförmige organische Substanzen, wie pulverförmige Zellulose, Stärkekörner, Harnstoff-Formaldehyd-Harz, Polystyrolharz, Wachse und dergleichen, und geeignete pulverförmige, anorganische Substanzen sind Ton, Silikate, Karbonate und Oxide.

15

Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen können andere Additive, wie Stabilisatoren, Dispergiermittel und pH-Regler enthalten, wie organische Salze und anorganische Salze (z.B. Phosphate und Silikate).

20

Die erfindungsgemässe Mikrokapsel-Zusammensetzung erhält man entweder durch Trockenmischen von trockenen Mikrokapseln in Pulverform, eines pulverförmigen Binders und eines Pufferpulvers, oder durch ein Nassverfahren, bei dem ein Binder und ein Puffer zu einer wässrigen Suspension der Mikrokapseln gegeben wird und die gebildete Suspension dann in Pulverform überführt wird, z.B. durch Sprühtrocknung. Es ist auch möglich, das Trockenverfahren mit einem Nassverfahren zu kombinieren. Unter Verwendung gleicher Materialien

25

30

- 7 -

besteht hinsichtlich des Verhaltens der Endprodukte kein wesentlicher Unterschied, unabhängig von der Herstellungsmethode.

- 5 Die Anwendungsart für die Mikrokapsel-Zusammensetzungen gemäss der Erfindung hängt in einem gewissen Masse von der Art des Binders ab. Bei Verwendung eines wasserlöslichen Binders wird die Mikrokapsel-Zusammensetzung einfach mit einer geeigneten Menge Wasser gelöst,  
10 wodurch man eine übliche Mikrokapsel-Überzugszusammensetzung erhält, die man dann auf ein Substrat auftragen kann. Bei einem öllöslichen (d.h. in einem organischen Lösungsmittel löslichen) Binder oder einem wärmeempfindlichen Binder, erhält man eine Überzugszusammensetzung, indem man ein geeignetes Lösungsmittel oder  
15 ein Lösungsmittelgemisch bzw. Wärme anwendet.

- Das in den Mikrokapseln eingeschlossene Material unterliegt keinerlei Beschränkungen. Eine Mikrokapsel-  
20 Zusammensetzung, die als Kernmaterial einen farblosen Farbstoff oder einen organischen Farbentwickler enthält, ist weit verbreitet und die erfindungsgemässen Zusammensetzungen sind für solche Zwecke geeignet. Auch ein Kleber kann als Kernmaterial enthalten sein.

- 25 Da die erfindungsgemässe Mikrokapsel-Zusammensetzung nur feuchtigkeitsfreie Pulver enthält, faulen sie nicht und werden auch nicht abgebaut und man kann sie vorteilhaft transportieren und lagern und auch in  
30 kleinen Anteilen verwenden, weil die Zusammensetzung gleichmässig ist.

28.07.83

- 8 -

Die Formulierung der erfindungsgemässen Mikro kapsel-  
Zusammensetzung hängt von der Anwendung, der Art des  
Kernmaterials, der Grösse der Kapseln, usw., ab, aber  
im allgemeinen verwendet man 1 bis 100 Teile des Bin-  
5 ders und 5 bis 100 Teile eines Puffers pro 100 Teilen  
Mikro kapseln.

Ein Beispiel für eine Mikro kapsel-Zusammensetzung für  
die Verwendung in kohlenstofffreiem Kopierpapier ist:

	<u>Teile</u>
Mikro kapseln	100
Binder	3-30
Puffer	20-50

15

Ein Beispiel für eine Mikro kapsel-Zusammensetzung für  
die Verwendung als Klebstoff ist:

	<u>Teile</u>
Mikro kapseln	100
Binder	1-20
Puffer	5-20

25

Die Erfindung wird in den Beispielen, in denen alle  
Teile auf das Gewicht bezogen sind, näher erläutert.

30

- 9 -

28.07.88

- 9 -

Beispiel 1Mikrokapsel-Zusammensetzung für kohlenstofffreies  
Kopierpapier

5 In einer Mischung aus 50 Teilen Diisopropylnaphtha-  
lin (KMC-113, Produkt der Kureha Chemicals Co.) und  
50 Teilen Diarylethan (SAS 295, ein Produkt der  
Nippon Petrochemicals Co., Ltd.) wurden 5 Teile  
10 Kristallviolett-lakton gelöst. Die Lösung wurde in  
100 Teilen Wasser, enthaltend 10 Teile gelöste Gelati-  
ne, emulgiert. Die Emulsion wurde zu 500 Teilen Was-  
ser, enthaltend 7 Teile Gummiarabikum und 0,5 Teile  
15 Vinylmethylether-Maleinsäureanhydrid-Copolymer, ge-  
geben. Die gebildete Emulsion hatte einen pH von 8,0.  
Der pH wurde auf einen Wert von 4,6 eingestellt und  
die Temperatur von 50°C auf 10°C herabgesetzt, um die  
Einkapselung zu vollenden. Nach Zugabe von 5 Teilen  
20 Formalin liess man die Mischung über Nacht stehen, wo-  
bei die Kapseln härteten. Der pH wurde auf 9,0 einge-  
stellt, wobei man eine wässrige Mikrokapselsuspension  
erhielt. Die Suspension wurde sprühgetrocknet, wobei  
man trockene Mikrokapseln in Pulverform erhielt. Eine  
Mikrokapsel-Zusammensetzung wurde nach der nachfolgen-  
25 den Formulierung hergestellt:

	<u>Teile</u>
Kapseln in Pulverform	100
PVA (Gosenol 172 SS der Nippon Synthetic	
30 Chemical Industry Co.)	15
Weizenstärke	30

25.07.62

- 10 -

Eine Mikrokapsel-Zusammensetzung aus diesen Bestandteilen wurde einen Monat gelagert, ohne dass eine Änderung festgestellt wurde.

- 5 Eine Mikrokapsel-Beschichtungszusammensetzung wurde hergestellt, indem man 100 Teile der obigen Zusammensetzung mit 400 Teilen Wasser vermischte. Die Überzugszusammensetzung wurde mittels eines Luftmessers auf ein glattes Papierblatt mit einem Grundgewicht von  
10 40 g/m<sup>2</sup> aufgetragen, unter Erhalt eines Deckblattes für ein kohlenstofffreies Kopiermaterial, welches die gewünschte Farbentwicklung zeigte. Nach 1-monatiger Lagerung setzte sich die Weizenstärke in der Überzugszusammensetzung ab und Fäulnis trat ein.

15

### Beispiel 2

20 Mikrokapsel-Zusammensetzung für einen Klebstoff

- Eine Lösung aus 50 Teilen zyklisiertem Kautschuk in 50 Teilen Toluol wurde in 100 Teilen einer 5 %-igen Lösung von Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymer emulgiert. Zu der Emulsion wurden 25 Teile einer 40 %-igen  
25 wässrigen Lösung eines Vorkondensats aus Melamin-Formaldehyd gegeben. Die Mischung wurde auf einen pH von 5,5 eingestellt und auf 60°C erwärmt. Nach 2 Stunden wurde der pH-Wert in der Reaktionsmischung auf  
30 8,0 eingestellt, wobei man eine Suspension von Mikrokapseln, die in situ aus Melamin-Formaldehyd gebildet

- 11 -

worden waren, erhielt. Eine Mischung aus 100 Teilen  
der Suspension und 20 Teilen einer 10 %-igen wässrigen  
Lösung von Gummiarabikum wurde unter Erhalt eines Pul-  
vermaterials sprühgetrocknet. Eine Mikrokapsel-Kleber-  
zusammensetzung erhielt man durch Zugabe von 10 Teilen  
5 Natriumpolyacrylat und 10 Teilen Weizenstärke zu  
100 Teilen des obigen Pulvermaterials. Eine Mischung  
aus der erhaltenen Zusammensetzung in Wasser wurde  
auf ein Papierblatt aufgetragen, wodurch man ein druck-  
empfindliches Klebepapier erhielt.  
10

15

20

25

30